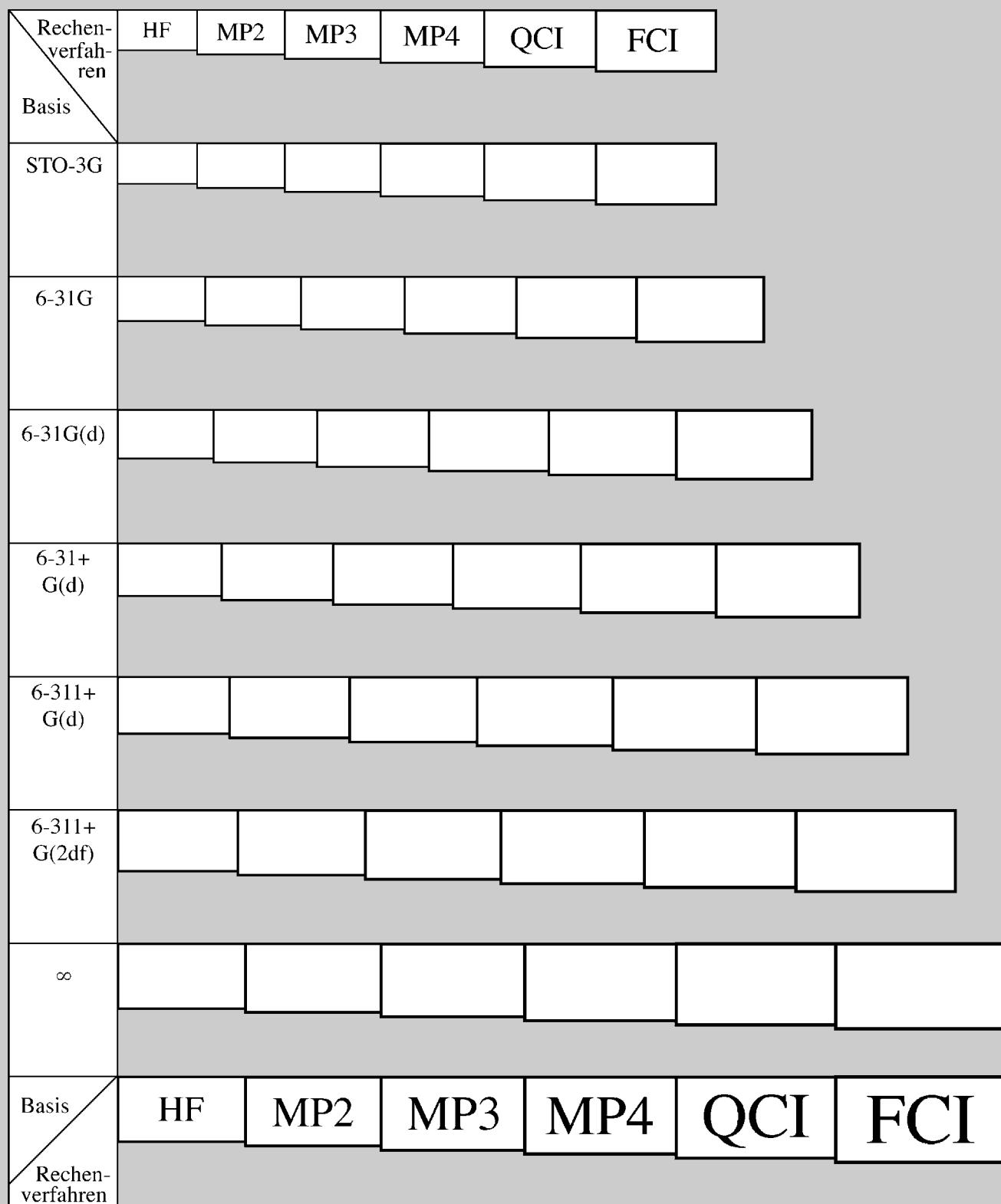


Einen sicheren Weg zu guten Rechenergebnissen weist dieses Bild:  
Er geht von links oben (HF/STO-3G) nach rechts unten (FCI/ $\infty$ ).



# Quantenchemische Modelle (Nobel-Vortrag)\*\*

**John A. Pople\***

## 1. Einleitung

Die wesentlichen Grundlagen der Theoretischen Chemie wurden innerhalb relativ kurzer Zeit Anfang dieses Jahrhunderts gelegt. Mit Rutherfords Entdeckung des Atomkerns 1910 war die Identifizierung der Bausteine von Atomen und Molekülen abgeschlossen, und nur wenig später folgte die Behandlung der Elektronenbahnen in Atomen durch Bohr – die „alte“ Quantentheorie. Die Beziehung zwischen der positiven Kernladung, der Ordnungszahl und der Stellung eines Atoms im Periodensystem ist seit 1913 bekannt. Die Bohrschen Elektronenbahnen auf den Fall mehratomiger Systeme zu erweitern erwies sich aber als schwierig, so daß weiterer Fortschritt erst möglich wurde, nachdem Anfang der zwanziger Jahre die Theorie der Materiewellen und die damit verbundene Quantenmechanik entwickelt worden waren. 1926 hatte Heisenberg die Matrizenmechanik formuliert und Schrödinger die grundlegende nichtrelativistische Wellenfunktion vorgeschlagen, mit der die Bewegung von Kernen und Elektronen in Molekülen beschrieben werden konnte [Gl.(1)]. Es ist eine Differentialgleichung für die Energie  $E$

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

und die Wellenfunktion  $\Psi$  eines bestimmten Zustandes, wobei  $\mathcal{H}$  der Hamilton-Operator ist und  $\Psi$  eine Funktion der kartesischen und der Spinkoordinaten der Bausteine des Systems. Für die Wellenfunktion existiert darüber hinaus nur noch eine Einschränkung: Ihre Permutationssymmetrie muß antisymmetrisch sein, wenn sie Fermionen wie die Elektronen beschreiben soll, und symmetrisch, wenn es sich um Bosonen handelt. Schon kurze Zeit später schlug Dirac eine relativistische Verallgemeinerung der Schrödinger-Gleichung vor.

Für das Wasserstoffatom ließ sich die Schrödinger-Gleichung einfach lösen und lieferte die gleichen Ergebnisse wie der Ansatz von Bohr. Nach dem Einbeziehen relativistischer Korrekturen mit Hilfe der Dirac-Gleichung stimmten experi-

mentelle und theoretische spektroskopische Daten nahezu perfekt überein. Aber es zeigte sich, daß für kein anderes System auf diesem Weg eine exakte Lösung möglich war, was zu folgender berühmten Bemerkung von Dirac im Jahr 1929 führte:

*„The fundamental laws necessary for the mathematical treatment of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty lies only in the fact that application of these laws leads to equations that are too complex to be solved.“*

Dies war ein Schrei des Triumphes und zugleich einer der Verzweiflung. Er markiert das Ende der wesentlichen Entdeckungen in der Theoretischen Chemie und verweist zugleich auf die enorme unerledigte Aufgabe der Überführung der Erkenntnisse in einen mathematischen Algorithmus (Implementierung). Rückblickend wirkt die Endgültigkeit der Behauptung ganz schön mutig, denn 1929 war erst eine einzige näherungsweise quantenmechanische Berechnung des Wasserstoffmoleküls durch Heitler und London durchgeführt worden, bei der zudem nur etwa 70% der experimentellen Bindungsenergie erhalten worden waren. Dennoch waren sich die Physiker sehr sicher, und die meisten von ihnen wandten sich in den dreißiger Jahren der Berechnung der inneren Struktur des Atomkerns zu. Ihr Mut war aber wohl berechtigt, denn es konnte bisher nie ein signifikantes Versagen der vollständigen Schrödinger-Dirac-Behandlung nachgewiesen werden.

Die ersten Quantenchemiker sahen sich damals mit der Herausforderung konfrontiert, wenn schon keine exakte Lösung für andere Systeme als das Wasserstoffatom möglich ist, zumindest mathematische Näherungsverfahren zu entwickeln, die a) bei der qualitativen Interpretation chemischer Beobachtungen helfen und b) Voraussagen ermöglichen könnten. Versuche, dieses Problem mit Hilfe von Modellsätzen zu lösen, sind im folgenden das Thema.

## 2. Merkmale theoretischer Modelle

Ein theoretisches Modell eines komplexen Prozesses ist immer ein genähertes, aber genau definiertes mathematisches Simulationsverfahren. In der Chemie lautet die Aufgabe, vorhandene Information über die Zahl und die Art der Bausteine (Kerne und Elektronen) zu nutzen, um Informa-

[\*] Prof. J. A. Pople  
Department of Chemistry, Northwestern University  
Evanston, IL (USA)  
Fax: (+1) 847-491-7713  
E-mail: pople@lithium.chem.nwu.edu

[\*\*] Copyright© The Nobel Foundation 1999. – Wir danken der Nobel-Stiftung, Stockholm, für die Genehmigung zum Druck einer deutschen Fassung des Vortrags.

tionen über und ein Verständnis für das resultierende Molekülverhalten abzuleiten. Die Entwicklung und Anwendung eines solchen Modells läßt sich in fünf Stadien gliedern:

#### 1. Zielvorgabe

Die gewünschte Genauigkeit muß festgelegt werden. Ein Modell ist kaum von Nutzen, wenn es nicht hilft, zwischen verschiedenen möglichen Molekülverhaltensweisen klar zu unterscheiden. Soll es ein quantitatives Modell sein, ist die Zielvorgabe, daß Meßdaten mit experimenteller Genauigkeit reproduziert und vorhergesagt werden. Für Energien wie Bildungs- und Ionisierungsenergien beispielsweise wäre eine globale Genauigkeit von  $1 \text{ kcal mol}^{-1}$  akzeptabel.

#### 2. Formulierung

Das genäherte mathematische Verfahren muß exakt formuliert werden. Diese Formulierung sollte so allgemein und stetig wie möglich sein. Daher sollten beispielsweise spezielle Verfahren für bestimmte Moleküle oder Symmetrien vermieden werden. Wenn das gelingt, wird das Verfahren zu einer vollständigen theoretischen Modellchemie, die in allen Details erforscht werden kann, soweit es die verfügbaren Mittel erlauben.

#### 3. Implementierung

Das formulierte Verfahren muß in eine Form gebracht werden, die seine Anwendung mit vernünftigem Zeitaufwand und zu akzeptablen Kosten ermöglicht. In neuerer Zeit gehört zu diesem Stadium die Entwicklung effizienter und einfach zu bedienender Computerprogramme. Es läßt sich gut mit dem Stadium vergleichen, in dem bei einem experimentellen Forschungsvorhaben die Anlage gebaut wird.

#### 4. Überprüfung

Im nächsten Schritt wird das Modell gegen bekannte chemische Fakten getestet, um herauszubekommen, ob die definierte Zielvorgabe erreicht wurde. Wenn sie quantitative Genauigkeit war, kann dafür eine Reihe statistischer Kriterien genutzt werden, z.B. die Standardabweichung zwischen den Ergebnissen des theoretischen Modells und den experimentellen Werten. Bei der Auswahl der chemischen Fakten ist es wichtig, daß die Basis möglichst breit ist, zugleich aber beschränkt auf Fakten bekannt hoher Qualität. Wenn sich bei einem solchen Vergleich ergibt, daß die Zielvorgabe erfüllt ist, kann das Modell als validiert bezeichnet werden.

#### 5. Vorhersage

Im letzten Stadium wird ein anhand eines geeigneten Kriteriums validiertes Modell auf chemische Probleme angewendet, bei denen die Antwort unbekannt oder strittig ist. Einen ausreichend breiten experimentellen Datensatz bei der Validierung vorausgesetzt, kann man hoffen, daß auch die Vorhersage etwa im Rahmen der Zielvorgabe genau ist. Dieses Stadium ist verständlicherweise für die Mehrheit der Chemiker am interessantesten. Ein weiterer Aspekt, der bei theoretischen Modellen eine Rolle spielt, ist die Einführung einer empirischen Parametrisierung. Modelle, die nur die universellen Naturkonstanten der Physik nutzen, werden allgemein als ab-initio-Modelle bezeichnet; enthalten sie außerdem einige Parameter, die ermittelt wurden, indem das Modell anhand bestimmter experimenteller Daten „geeicht“ wurde, heißen sie semi-empirisch. Es liegt auf der Hand, daß es eine große Zahl an möglichen empirischen Ansätzen gibt, und dies wird auch im folgenden deutlich werden.

### 3. Hartree-Fock-Modelle

In den dreißiger Jahren waren die meisten quantenchemischen Arbeiten qualitativ; man behandelte die Elektronen, als ob sie sich in unabhängigen Molekülorbitalen bewegten. Doch schon damals legten Hartree, Fock und Slater die Grundlagen für die Orbitaltheorie der Mehrelektronensysteme. Wenn man die  $2n$  Elektronen eines geschlossenschaligen Moleküls auf die  $n$  Molekülorbitale  $\psi_i$  ( $i = 1, \dots, n$ ) verteilt, kann die resultierende Mehr-Elektronen-Wellenfunktion  $\Psi$  gemäß Gleichung (2) formuliert werden. Dabei werden die Funktionen  $\psi$  als orthogonal angenommen, und  $\alpha$  und  $\beta$  sind die Spinfunktionen. Diese Ein-Konfigurationen-Wellenfunktion wird üblicherweise als Slater-Determinante bezeichnet.

$$\Psi = (2n!)^{-1/2} \det[(\psi_1 \alpha)(\psi_1 \beta)(\psi_2 \alpha) \dots] \quad (2)$$

Variiert man nun die Orbitale  $\psi_i$ , um die Energie zu minimieren, die als Erwartungswert des vollständigen Hamilton-Operators berechnet wird [Gl. (3)], dann ist die Energie

$$E = \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle \quad (3)$$

John A. Pople wurde 1925 in Burnham-on-Sea in Somerset (Großbritannien) geboren. Seine Studienzeit verbrachte er am Trinity College der Cambridge University. Dort erwarb er 1946 den BA und 1950 den MA; 1951 promovierte er in Mathematik. Bis 1958 blieb er in Cambridge. Anschließend war er bis 1964 am National Physical Laboratory in Teddington, von wo er an die Carnegie-Mellon University in Pittsburgh, Pennsylvania, wechselte. Nach rund drei Jahrzehnten ging er von dort als Trustees' Professor an die Northwestern University. In seiner langen Forscherkarriere wurde er vielfach ausgezeichnet: Er ist unter anderem Fellow der britischen Royal Society und der American Physical Society und erhielt beispielsweise die Marlow Medal der Faraday Society, den Pauling Award, den U.S. Senior Scientist Award der Humboldt Foundation, die Davy Medal der britischen Royal Society und den Wolf Prize. Daraüber hinaus ist er Mitglied in den Herausgebergruppen von Molecular Physics, Chemical Physics und Computers in Chemistry. In neuester Zeit konzentrieren sich seine Forschungsinteressen auf den Vergleich von Dichtefunktional- und klassischen Orbitaltheorien.



vollständig definiert, und sie ist – aufgrund des Variationsprinzips – eine Obergrenze für die exakte Schrödinger-Energie, die sich mit Gleichung (1) ergäbe. Dieses Verfahren führt zu einem Satz gekoppelter Differentialgleichungen für die Funktionen  $\psi_i$ , wie erstmals von Fock gezeigt wurde. Das Verfahren ist als Hartree-Fock-Theorie bekannt, da seine ersten Anwendungen (auf Atome) von Hartree stammen.

Nach der Unterbrechung durch den zweiten Weltkrieg wurde die Arbeit an der Quantenchemie in einer Reihe von Ländern wieder aufgenommen. In Cambridge versuchten Lennard-Jones und seine Gruppe (zu der ich 1948 stieß), die Hartree-Fock-Gleichungen so zu verändern, daß die Orbitale  $\psi_i$  in lokalisierte oder äquivalente Orbitale überführt wurden, die bindende und freie Elektronenpaare repräsentierten, da diese Bilder intensiv für die qualitative Beschreibung von Molekülstrukturen genutzt wurden. Doch die gekoppelten dreidimensionalen Differentialgleichungen schienen nicht handhabbar zu sein, und die Erfolge beim Versuch, sie zu lösen, waren gering.

Einen wesentlichen Fortschritt brachte 1951 die Veröffentlichung von Roothaan aus Chicago.<sup>[1]</sup> (Eigentlich waren seine Gleichungen schon einige Zeit vorher in einem Bericht in Umlauf gewesen.) Roothaan arbeitete mit Molekülorbitalen, die als Linearkombinationen eines Satzes vordefinierter dreidimensionaler Einelektronenfunktionen  $\chi_\mu$  ( $\mu = 1, 2, \dots, N; N > n$ ) formuliert waren [Gl. (4)]. Nun konnte die Variation der Gesamtenergie [Gl. (3)] bezüglich der Koeffizienten

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_\mu \quad (4)$$

$c_{\mu i}$  durchgeführt werden. Dies führt zu einem Satz algebraischer Gleichungen, die in Matrixform [Gl. (5)] geschrieben werden können (dabei werden ausschließlich reelle Funktionen und atomare Einheiten verwendet). Die einzelnen Matrixelemente sind in den Gleichungen (6)–(11) definiert.

$$FC = SCE \quad (5)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu | \lambda\sigma) - (\mu\lambda | \nu\sigma)/2] \quad (6)$$

$$H_{\mu\nu} = \int \chi_\mu \mathcal{H} \chi_\nu d\tau \quad (7)$$

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_\mu \chi_\nu d\tau \quad (8)$$

$$E_{ij} = \varepsilon_i \delta_{ij} \quad \text{mit } \delta_{ij} = 1 \text{ für } i=j \text{ und } 0 \text{ für } i \neq j \quad (9)$$

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^n c_{\mu i} c_{\nu i} \quad (10)$$

$$(\mu\nu | \lambda\sigma) = \int \int \chi_\mu(1) \chi_\nu(1) (1/r_{12}) \chi_\lambda(2) \chi_\sigma(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (11)$$

Hier und in den späteren Gleichungen verwenden wir die übliche Notation, d.h., die Laufzahlen der Molekülorbitale  $\psi$  werden mit lateinischen Buchstaben wiedergegeben, die der Expansionsfunktionen  $\chi$  mit griechischen.  $\mathcal{H}$  ist der Rumpf-Hamilton-Operator, der die Bewegung eines einzelnen Elektrons im reinen Feld der Atomkerne beschreibt. Die Eigenwerte  $\varepsilon_i$  heißen Orbitalenergien, und der kleinste Wert für  $n$  ist die Zahl besetzter Molekülorbitale.

Diese nichtlinearen Gleichungen bieten ein vollständiges mathematisches Modell, sofern die vordefinierten Funktionen  $\chi_\mu$  eindeutig durch die Kernpositionen festgelegt sind, und werden häufig als „Self-consistent-field(SCF)“-Gleichungen bezeichnet. In den ältesten Molekülorbitaltheorien wurden die Orbitale der das Molekül aufbauenden Atome als Funktionensatz  $\{\chi_\mu\}$  gewählt; die Theorie hieß deshalb LCAO-SCF für „Linearkombination von Atomorbitalen“. Allgemeiner wird der Funktionensatz  $\{\chi_\mu\}$  als Basissatz bezeichnet, wobei die Funktionen üblicherweise an den Atomkernen zentriert sind und nur von deren Ordnungszahl (Kernladung) abhängen.

Die Gleichungen vom Roothaan-Typ können auf Konfigurationen erweitert werden, in denen einige Orbitale doppelt und andere einfach besetzt sind. Eine ebenfalls mögliche Erweiterung ist die Zuordnung verschiedener Molekülorbitale,  $\psi^\alpha$  und  $\psi^\beta$ , zu Elektronen mit  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Spin. In diesem Fall spricht man meist von einer Konfiguration ohne Einschränkungen hinsichtlich der Spins („spin-unrestricted“). Bei der Rechnung erhält man zwei Sätze von Koeffizienten,  $c_{\mu i}^\alpha$  und  $c_{\mu i}^\beta$ . Die zugehörige Verallgemeinerung der Roothaan-Gleichungen wurde von Nesbet und mir 1954 veröffentlicht.<sup>[2]</sup> Die beiden Verfahren werden üblicherweise als die „Restricted-open“-Hartree-Fock(ROHF)- bzw. die „Unrestricted“-Hartree-Fock(UHF)-Theorie bezeichnet.

Die Einführung der Expansion von Einelektronenfunktionen mit Hilfe eines Satzes von Basisfunktionen war für die Entwicklung der Quantenchemie sehr wichtig. Sie überführte die Aufgabe, gekoppelte Differentialgleichungen numerisch zu lösen (wie es Hartree für Atome getan hatte), in die zweigeteilte Aufgabe, zunächst die drei- oder sechsdimensionalen Integrale (7), (8) und (11) und anschließend die algebraischen SCF-Gleichungen (5) zu lösen. Sollte eine analytische Integration möglich sein, würde das Modell präzise in dem Sinn werden, daß eine gute arithmetische Richtigkeit möglich wäre, selbst wenn die zugrundeliegenden Näherungen (Ein-Konfigurationen-Determinante, endlicher Basissatz) weiterhin unbefriedigend blieben.

In den fünfziger Jahren galt die Berechnung der Integrale als größtes Hemmnis für weitere Fortschritte. Als beste Basissätze für die LCAO-SCF-Theorie erachtete man die Atomorbitale vom Slater-Typ (STOs), deren Radialteile Exponentialfunktionen ähnlich denen der Wasserstoffatomorbitale sind. Ihre Ein- und Zweizentrenintegrale (7) und (8) bzw. (11) können für zweiatomige Moleküle analytisch berechnet werden. Doch bei drei- und vieratomigen Molekülen traten große Probleme auf. Im allgemeinen bezeichnete man diese Sackgasse als „den Alpträum der Integrale“.

Es gab zwei Reaktionen auf die Probleme der Integralberechnung. Bei der einen führte man Näherungen für die schwierigeren Integrale ein und nutzte Parameter für andere, wobei die Parameterwerte durch Anpassung theoretischer Ergebnisse an experimentelle Daten erhalten wurden. Dieses Vorgehen bekam den Namen „semiempirisch“. Die Alternative – auf Näherungen oder empirische Parametrisierung zu verzichten – war damals notwendigerweise auf sehr kleine Moleküle beschränkt und wurde unter dem Namen „ab initio“ bekannt. Die am intensivsten genutzten semiempirischen Verfahren basierten auf der „Zero-differential-

overlap(ZDO)“-Näherung, bei der Produkte aus verschiedenen Atomorbitalen ( $\chi_\mu \chi_\nu$ ) bei der Berechnung der meisten Integrale vernachlässigt werden. Die Anwendung dieser Näherung auf die Berechnung der  $\pi$ -Orbitale konjugierter organischer Moleküle wurde als Pariser-Parr-Pople(PPP)-Theorie bekannt.<sup>[3–5]</sup> Ihre Verallgemeinerung zur Behandlung aller Valenzelektronen führte zur CNDO- und zur INDO-Theorie<sup>[6]</sup> (1964–1966); später wurde die Theorie auf einem stärker empirischen Niveau von der Gruppe um M. J. S. Dewar weiterentwickelt. Die CNDO/INDO-Verfahren waren genuine chemische Modelle in dem Sinn, daß mit ihnen eine Vielzahl von Molekülen untersucht, Strukturen variiert (um Gleichgewichtsgeometrien zu erhalten) und Potentialhyperflächen berechnet werden konnten. Doch ihre Nützlichkeit war durch die Ungewißheit darüber eingeschränkt, welche Folgen die massiven Näherungen bezüglich der Integrale und die große Zahl empirischer Parameter hatten.

Bei den ab-initio-Verfahren war eine wirklich wichtige Weiterentwicklung die Einführung von Basisfunktionen vom Gauß-Typ. 1950 hatte S. F. Boys in Cambridge bewiesen,<sup>[7]</sup> daß alle Integrale der SCF-Theorie analytisch gelöst werden können, wenn ihr Radialteil die Form  $P(x,y,z)e^{-r^2}$  hat, wobei  $P(x,y,z)$  ein Polynom der kartesischen Koordinaten  $x$ ,  $y$  und  $z$  ist. Zunächst schien diese Tatsache kaum von Nutzen zu sein, da einzelne Gauß-Funktionen sehr schlechte Näherungen für Atomorbitale sind, aber es war klar, daß sich die Erfolgsaussichten deutlich verbessern würden, wenn man mit größeren Basissätzen würde arbeiten können. Über mehrere Jahre gab es einen Wettstreit zwischen Verfechtern der STO- und der GTO-Basissatztypen.

Die fünfziger Jahre sahen auch den Beginn des Computerzeitalters in der Quantenchemie. Als man sich 1959 traf, gab es schon mehrere Gruppen, die an ab-initio-Rechenprogrammen arbeiteten, wobei sowohl Slater- als auch Gauß-Funktionen genutzt wurden. Erste Computeralgorithmen für Zweizentrenintegrale mit STOs wurden in Chicago entwickelt und von Ransil in der ersten vollständigen LCAO-SCF-Behandlung zweiatomiger Hydride verwendet. Ebenfalls bei diesem Treffen stellte Boys mehrere Arbeiten vor, von denen man teilweise schon gehört hatte und die einfache SCF-Rechnungen mit GTOs beschrieben. In den frühen sechziger Jahren wurden weitere allgemein zu nutzende Programme entwickelt, darunter die Gaussian-Pakete POLYATOM und IBMOL, was zu einer Vielzahl von MO-Berechnungen auf dem LCAO-Niveau oder auch mit minimalem Basissatz führte.

Meine Forschungsgruppe stieg in das Gebiet der ab-initio-Rechnungen 1968 mit der Entwicklung des GAUSSIAN-Programms ein. Damals verhielten sich die Kosten für die Berechnung kleiner organischer Moleküle mit der ab-initio-LCAO-SCF- und der semiempirischen CNDO-Theorie wie >1000:1. Unsere ursprüngliche Absicht war, mit Hilfe von ab-initio-Ergebnissen eine Reihe von Integralnäherungen zu testen, die weniger radikal waren als die ZDO-Näherung. Doch im Zuge der Programmierung fanden Warren Hehre und ich einen neuen Integralalgorithmus, der die Recheneffizienz bei hochkontrahierten Gauß-Basissätzen um mehr als zwei Größenordnungen steigerte.<sup>[8]</sup> Er basiert auf

einer Achsendrehung in den inneren Programmschleifen, wodurch die Zahl arithmetischer Operationen in den innersten Programmteilen begrenzt wurde. Indem wir ein Verfahren nutzten, um STO-Basisfunktionen mit Hilfe des Variationsverfahrens bestmöglich durch  $K$  GTOs, deren Kontraktion festgelegt war, zu beschreiben, gelang es uns, die Ergebnisse früherer vollständiger Slater-Rechnungen an einigen kleinen Molekülen zu reproduzieren. Als ausreichend erwies sich die Wahl  $K = 3$ , was zur STO-3G-Basis und zum allgemeinen theoretischen Modell HF/STO-3G führte. Wir veröffentlichten es 1969,<sup>[9]</sup> und nur wenig später wurde der Programm-Code unter dem Namen GAUSSIAN 70 allgemein zugänglich gemacht.

Genaue Untersuchungen des minimalen HF/STO-3G-Modells enttäuschten allerdings rasch gravierende Mängel. Beim Vergleich isomerer Moleküle, z.B. Propen und Cyclopropan, resultierten Einfachbindungen relativ zu Mehrfachbindungen als zu stabil. Dies kann auf das Versagen des minimalen Basissatzes zurückgeführt werden, anisotrope Atome richtig zu beschreiben. Beispielsweise sollten die C-2p<sub>o</sub>-Atomorbitale in Acetylen viel stärker kontrahiert sein als die C-2p<sub>π</sub>-Atomorbitale. Dieser Effekt kann mit einer isotropen Struktur, wie sie durch die minimale Basis mit identischen 2p-Funktionen in allen drei Raumrichtungen erzwungen wird, nicht vernünftig simuliert werden. Diese Schwierigkeit ließ sich ausräumen, indem für jedes Valenzatomorbital zwei Basisfunktionen statt einer verwendet wurden. Eine solche Basis ist der 6-31G-Basissatz, in dem für Orbitale der inneren Schalen eines Atoms jeweils eine aus sechs kontrahierten Gauß-Funktionen bestehende Basisfunktion verwendet wird, während für die Valenzorbitale zwei Sätze von Basisfunktionen verwendet werden: einer aus inneren, in Gruppen zu drei kontrahierten Gauß-Funktionen und einer aus äußeren, unkontrahierten Gauß-Funktionen. Diese Art von Basissätzen wird Split-valence-Basissätze genannt. Ein weiterer häufig genutzter Typ von Basissätzen sind die „Double-zeta“-Basissätze, in denen für alle Atomschalen zwei Basisfunktionen pro Atomorbital verwendet werden.

Man kennt einige wichtige Fälle, in denen Split-valence-Basissätze versagen. An erster Stelle ist zu nennen, daß solche Basissätze hochsymmetrische Strukturen begünstigen. So erhält man für das Ammoniakmolekül NH<sub>3</sub> eine trigonale Struktur, die zu nahe der Planarität ist. Dieser Mangel läßt sich damit erklären, daß sich in einer planaren Struktur das freie Elektronenpaar in einem Stickstoffatomorbital vom reinen p-Typ befindet, das nicht mit d-Funktionen mischen kann, während das Orbital für das freie Elektronenpaar bei einer nichtplanaren Struktur eine sp-Mischung ist und deshalb durch Wechselwirkung mit d-Orbitalen weiter stabilisiert werden kann. Ein weiterer Mangel ist die Übertreibung von Polarität, wie sie durch das elektrische Dipolmoment beschrieben wird. Auch hier kann als Ursache die Beschränkung von freien Elektronenpaaren auf Orbitale vom p-Typ gesehen werden. So ist es sehr wahrscheinlich, daß die 3p<sub>π</sub>-Orbitale der freien Elektronenpaare von HCl auf das Wasserstoffatom hin polarisiert werden, wenn Mischen mit einer d<sub>π</sub>-Basis zugelassen wird, was das berechnete Dipolmoment verringern würde.

Erheblich bessere Resultate liefern Hartree-Fock-Rechnungen, wenn für jedes Schweratom (Nichtwasserstoffatom) ein Satz unkontrahierter d-Funktionen zusätzlich in den Basissatz aufgenommen wird; 6-31G\* (oder 6-31G(d)) ist ein solcher Basissatz.<sup>[10, 11]</sup> Wird die Basis noch um einen Satz unkontrahierter p-Funktionen für jedes Wasserstoffatom erweitert, heißt sie 6-31G\*\* (oder 6-31G(d,p)). Diese zusätzlichen Basisfunktionen nennt man Polarisationsfunktionen. Das vollständige Modell mit der 6-31G\*-Basis wird dann als HF/6-31G\* bezeichnet. Weitere wichtige Erweiterungen des Basissatzes sind die Einführung noch höherer Polarisationsfunktionen (wie im Basissatz 6-31G(2df,p), in dem für die Schweratome zwei Sätze von d- und ein Satz von f-Funktionen sowie für die Wasserstoffatome ein Satz von p-Funktionen als Polarisationsfunktionen enthalten sind) und die Verwendung diffuser Funktionen, die vor allem für die Berechnung von Anionen und von angeregten Zuständen wichtig sind. Das Auftreten diffuser Funktionen im Basissatz wird durch ein Pluszeichen angedeutet: 6-31 + G(d).

Das Hartree-Fock-Modell HF/6-31G\* hat sich bei der Beschreibung von Molekülkonformationen als recht effektiv erwiesen. Seine Leistungsfähigkeit auf diesem sowie auf anderen Gebieten ist ausführlich dokumentiert.<sup>[12]</sup> Besonders geeignet ist es für die Bestimmung von Differenzen zwischen isomeren Formen organischer Moleküle, wenn sich diese nicht nennenswert in irgendwelchen Bindungslängen unterscheiden. So ließen sich die Potentiale für Rotationen um Einfachbindungen auf diesem Theorieniveau erfolgreich ermitteln.<sup>[13]</sup> Ein besonders gutes Beispiel ist der anomere Effekt in der Kohlenhydratchemie, der erst richtig verstanden werden konnte, als man die Wechselwirkung der Rotationspotentiale für die geminalen C-O-Einfachbindungen mit der HF/6-31G\*-Theorie untersucht hatte.<sup>[14]</sup>

#### 4. Modelle, die die Elektronenkorrelation berücksichtigen

Der wesentlichste Mangel, der allen Hartree-Fock-Modellen eigen ist, ist die Vernachlässigung der Elektronenkorrelation bei der Bewegung von Elektronen mit antiparallelem Spin ( $\alpha\beta$ -Korrelation). Schon sehr früh hatten die Quantenchemiker erkannt, daß die Vernachlässigung dieser Korrelation zu drastisch zu kleinen Bindungsdissoziationsenergien führt. Dies läßt sich qualitativ verstehen, wenn man die vollständige homolytische Dissoziation einer Bindung betrachtet, bei der sich am Schluß ein Elektron an dem einen und das andere an dem anderen Atom befindet. Wenn die Bewegung der beiden Elektronen unkorreliert ist, gibt es eine endliche Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich am Schluß beide Elektronen am gleichen Atom befinden.

Die Vernachlässigung der  $\alpha\beta$ -Korrelation ist die unvermeidbare Konsequenz des Arbeitens mit einer Ein-Determinanten-Wellenfunktion; bessere Wellenfunktionen erfordern daher notwendig die Verwendung mehrerer Determinanten. Die meisten praktisch genutzten Korrelationsverfahren gehen von der Hartree-Fock-Determinante aus und bilden Linear-kombinationen mit weiteren Determinanten. Besonders einfach ist es, diese weiteren Determinanten mit Hilfe der

nichtbesetzten oder virtuellen Molekülorbitale zu bilden, die die höheren Eigenfunktionen des Fock-Operators sind. Arbeitet man mit einer endlichen Basis, die  $2n$  Elektronen und  $N$  kartesische Basisfunktionen umfaßt, gibt es  $N - n$  virtuelle Orbitale, die von Elektronen mit  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Spin besetzt werden können.

An dieser Stelle ist es angebracht, die Notation etwas zu ändern und Spinorbital-Basisfunktionen einzuführen; das sind Produkte aus den kartesischen Basisfunktionen und den Spinfunktionen  $\alpha$  und  $\beta$ .  $N$  ist nun die Größe dieser Spinorbitalbasis (und damit zweimal die Zahl der kartesischen Basisfunktionen) und  $n$  die Gesamtzahl der Elektronen. Auf diese Art lassen sich Fälle mit geschlossenen Schalen (spin-restricted) und solche mit offenen Schalen (spin-unrestricted) gleichartig behandeln. Mit den Indices  $i, j, k, \dots$  für besetzte und  $a, b, c, \dots$  für virtuelle Spinorbitale lassen sich Ein-Determinanten-Funktionen aus Fock-Orbitalen folgendermaßen einteilen: unsubstituierte (die Hartree-Fock-Funktion  $\Psi_0$ ), einfach substituierte ( $\Psi_i^a$ ), zweifach substituierte ( $\Psi_{ij}^{ab}$ ) etc. Für eine allgemeine Mehr-Determinanten-Wellenfunktion ergibt sich die Formulierung (12). Die Koeffizienten  $a$  lassen sich über eine Variationsrechnung mit dem Ziel,

$$\Psi = a_0 \Psi_0 + \sum_{ia} a_i^a \Psi_i^a + \sum_{ijab} a_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \dots \quad (12)$$

die berechnete Energie zu minimieren, bestimmen. Das ist das Verfahren der Konfigurationswechselwirkung (configuration interaction, CI). Werden ausschließlich einfach substituierte Determinanten berücksichtigt, resultiert keine Erniedrigung der Gesamtenergie, da die besetzten Orbitale bereits optimiert sind. In der einfachsten wirkungsvollen CI-Form werden in die Expansion (12) nur zweifach substituierte Determinanten aufgenommen; man spricht dann üblicherweise von CID. Werden zusätzlich einfach substituierte Determinanten berücksichtigt, heißt das Verfahren CISD. Diese CI-Techniken wurden als iterative Verfahren etwa um 1970 implementiert und werden auch heute noch in vielen praxisrelevanten Rechnungen verwendet. Werden alle möglichen Substitutionen berücksichtigt (was bei einem endlichen Basissatz zu einem großen, aber doch endlichen Determinantensatz führt), bezeichnet man das Verfahren als vollständige Konfigurationswechselwirkung (full CI, FCI). Das FCI-Verfahren zu verwenden ist zwar prinzipiell anzustreben, aber außer bei sehr kleinen Systemen in der Regel zu kostspielig.

Die Modelle CID und CISD sind, einen Standard-Basissatz vorausgesetzt, gut definiert, haben aber dennoch erhebliche Nachteile. Diese haben mit dem Problem der Größenkonstanz zu tun. Wenn eine Methode wie die CID auf ein Paar vollständig unabhängiger Systeme angewendet wird, ist die erhaltene Energie nicht die Summe der Energien, die man mit der gleichen Methode für die beiden Systeme einzeln ermittelt. Der Grund sei an einem Paar Heliumatome erklärt: Wenn dieses Paar mit der CID berechnet wird, kann die gleichzeitige Anregung von zwei Elektronen in beiden Atomen nicht berücksichtigt werden, da sie als Vierfachanregung interpretiert wird. Dieser Mangel von CID- und CISD-Modellen sollte eine schlechte Beschreibung großer Moleküle und wechselwirkender Systeme zur Folge haben.

Eine zweite allgemeine Methode, die Elektronenkorrelation zu berücksichtigen, ist, ihre Auswirkungen mit Hilfe der Störungstheorie zu behandeln. Definiert man den gestörten Hamilton-Operator gemäß Gleichung (13), in der  $\mathbf{F}_0$  der

$$\mathcal{H}(\lambda) = \mathbf{F}_0 + \lambda[\mathcal{H} - \mathbf{F}_0] \quad (13)$$

Fock-Operator ist (für ihn sind die Ein-Determinanten-Wellenfunktionen in Gleichung (12) exakte Eigenfunktionen), dann ist  $\Psi_0$  die genäherte Wellenfunktion für  $\lambda = 0$ , und die exakte (FCI-) Wellenfunktion  $\Psi$  erhält man für  $\lambda = 1$ . Das Störungsverfahren, das genutzt wird, ist folgendes: Man expandiert die berechnete Energie in Potenzen von  $\lambda$  [Gl. (14)], bricht die Reihe bei einer bestimmten Potenz ab

$$E(\lambda) = E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \lambda^3 E_3 + \dots \quad (14)$$

und setzt dann  $\lambda = 1$ . Dieses Störungsverfahren wurde von Møller und Plesset eingeführt<sup>[15]</sup> und wird oft als MP $n$ -Methode bezeichnet, wobei  $n$  die Potenz angibt, bei der die Reihe abgebrochen wird. Die MP1-Energie ( $E_0 + E_1$ ) ist identisch mit der Hartree-Fock-Energie. Die MP2-Theorie ist das einfachste praktisch nützliche Störungsverfahren, um die Elektronenkorrelation zu berücksichtigen, und behandelt nur die Effekte von Zweifachsubstitutionen. Auch bei MP3 werden nur Zweifachsubstitutionen erfaßt. Erst bei der vierten Ordnung (MP4) werden die (indirekten) Effekte von Einfachsubstitutionen sowie die wesentlichen Beiträge von Dreifach- und teilweise von bestimmten Vierfachsubstitutionen beschrieben.

Die Møller-Plesset-Theorie ist größtenkonsistent, wenn die Rechnungen für die gegebene Ordnung vollständig durchgeführt werden. Schwierigkeiten ergeben sich daraus, daß die Terme bei höherer Ordnung algebraisch kompliziert und auch immer teurer in der Anwendung werden. Zum Vergleich: Die Kosten für eine Hartree-Fock-Rechnung (ohne Näherungen für die Integrale) wachsen mit dem Faktor  $N^4$ , während man  $N^5$  für eine MP2-,  $N^6$  für eine MP3- und  $N^7$  für eine MP4-Rechnung erhält [ $N$  = Zahl der Basisfunktionen in Gleichung (4)]. Die Beiträge von Dreifachsubstitutionen zur MP4-Energie sind die kostenintensivsten und schränken daher die Anwendbarkeit der Møller-Plesset-Theorie im allgemeinen auf dieses Niveau ein. Die Modelle MP2, MP3 und MP4 wurden in den siebziger Jahren von mehreren Gruppen in Computerprogramme umgesetzt und in das GAUSSIAN-Programmpaket aufgenommen.<sup>[16, 17]</sup>

Ein dritter korrelationstheoretischer Ansatz ist die Verwendung gekoppelter Cluster (CC), die ursprünglich von Cizek<sup>[18]</sup> in die Quantenchemie eingeführt wurden. Formuliert man die CID-Wellenfunktion gemäß (15), ohne die Koef-

$$\Psi = (1 + \mathbf{T}_2)\Psi_0 \quad (15)$$

fizienten bestimmt zu haben, wobei  $\mathbf{T}_2$  ein Operator ist, der alle Zweifachsubstitutionen spezifiziert, dann beschreibt (16)

$$\Psi = e^{\mathbf{T}_2}\Psi_0 \quad (16)$$

die zugehörige CC-Funktion (CCD-Modell). Die CCD-Koeffizienten werden nicht mit dem Variationsverfahren be-

stimmt, sondern anhand der Bedingung, daß die Projektion von  $(\mathcal{H} - E)\Psi$  auf  $\Psi_0$  und auf alle  $\Psi_{ij}^{ab}$  null wird. Dieses Verfahren wurde 1978 in ein Computerprogramm umgesetzt.<sup>[19–21]</sup> Einfachsubstitutionen lassen sich berücksichtigen, indem der Operator  $e^{\mathbf{T}_1+\mathbf{T}_2}$  statt des Operators  $e^{\mathbf{T}_1}$  verwendet wird. Damit hat man dann ein CCSD-Modell.<sup>[22, 23]</sup>

Anders als das CISD-Modell ist das CCSD-Modell größtenkonsistent. Die Kosten steigen wie beim CISD-Modell mit  $N^6$ . Da es kein Variationsverfahren ist, hat man nicht länger die Gewähr, daß die berechnete Energie eine Obergrenze für die exakte Energie ist, doch wird im allgemeinen dem Erreichen der Größenkonsistenz eine größere Bedeutung zugemessen. Ein weiteres, etwas einfacheres Verfahren ist die quadratische Konfigurationswechselwirkung QCISD. Dieses Verfahren ist ebenfalls größtenkonsistent und kann als eine zwischen dem CISD- und dem CCSD-Modell angesiedelte Näherung gesehen werden.

Weder das QCISD- noch das CCSD-Modell berücksichtigt Dreifachsubstitutionen, von denen man jedoch aus MP4-Rechnungen weiß, daß ihre Beiträge wichtig sind. Ein hilfreiches Vorgehen, um sie doch einzubeziehen, ist es, eine iterative QCISD- oder CCSD-Rechnung durchzuführen und daran eine Einzelberechnung der Effekte von Dreifachsubstitutionen anzuschließen, in die die bereits berechneten Amplituden der Einfach- und Zweifachsubstitutionen eingehen. Diese Verfahren heißen QCISD(T) bzw. CCSD(T).<sup>[24, 25]</sup> Ein drittes, damit verwandtes Verfahren ist die BD(T)-Methode (Brueckner-doubles(triples)),<sup>[26]</sup> bei der die zugrundeliegenden doppelt besetzten Orbitale so verändert werden, daß kein Mischen mit einfach substituierten Konfigurationen auftritt. Alle drei Verfahren sind der MP4-Theorie überlegen, insofern als bei Expansion der Energie in eine Møller-Plesset-Reihe vollständige Übereinstimmung mit einer FCI-Expansion bis zur vierten Ordnung erreicht und eine Vielzahl anderer Terme höherer Ordnung ebenfalls eingeschlossen wird.<sup>[27]</sup> Ein weiterer Vorteil der QCISD-, CCSD- und BD-Methoden ist, daß sie zusammengesetzte Zwei-Elektronen-Systeme wie einen Satz isolierter Heliumatome vollkommen richtig beschreiben.

Die Kosten für iterative QCISD(T)- oder CCSD(T)-Rechnungen steigen mit  $N^6$ ; dazu kommt noch der Steigerungsfaktor  $N^7$  für die Einzelberechnung der Dreifachsubstitutionsbeiträge. Sie sind derzeit die aufwendigsten Korrelationsmethoden, die einfach genug sind, um in allgemeine theoretische Modelle eingebaut zu werden.

## 5. Allgemeine Energiemodelle

In der jüngeren Vergangenheit wurden Erfolge dabei erzielt, Modelle zu entwickeln, die chemische Energien mit einer Genauigkeit wiedergeben, die der guter experimenteller Arbeit entspricht. Aus den Modellbeschreibungen der beiden vorausgegangenen Abschnitte folgt, daß dabei vor allem zwei Aspekte wichtig sind: der Basissatz und das Korrelationsniveau. Die möglichen Optionen lassen sich sinnvoll in einer zweidimensionalen Modelltafel, wie sie in Abbildung 1 gezeigt ist, zusammenfassen. Dabei werden die Korrelationsverfahren von links nach rechts nach steigender Komplexität

Basis \ Rechenverfahren	HF	MP2	MP3	MP4	QCI	FCI
STO-3G						
6-31G						
6-31G(d)						
6-31+G(d)						
6-311+G(d)						
6-311+G(2df)						
$\infty$					Gl. (1)	

Abbildung 1. Allgemeine Modelltabelle. Mit QCI ist QCISD(T) gemeint.

angeordnet und die Basissätze vertikal, wobei ihre Flexibilität von oben nach unten zunimmt. FCI in der ganz rechten Spalte repräsentiert die vollständige Lösung innerhalb des durch die gewählte Basis definierten endlichen Raumes. Die letzte Eintragung in dieser Spalte, die Kombination aus einem vollständigen Basissatz und einer vollständigen Konfigurationswechselwirkung, entspricht der Lösung der nichtrelativistischen Schrödinger-Gleichung (1). Jedes leere Feld in der Tabelle steht für ein sauber definiertes, größtenkonsistentes theoretisches Modell, wie es in Abschnitt 2 definiert wurde. Es ist klar, daß wir jedes Niveau testen können, um herauszufinden, wie weit wir uns von links oben nach rechts unten bewegen müssen, um eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu erreichen. Letztlich werden wir gute Ergebnisse erzielen, sofern die zugrundeliegenden Annahmen der Quantenmechanik richtig sind.

In der Praxis müssen bei vollständigen Modellen meist gewisse Kompromisse eingegangen werden, um eine breite Anwendbarkeit zu erreichen. Wenn man sich vor allem für die Energie interessiert, wird häufig die Geometrieeoptimierung (z.B., um eine Gleichgewichtsstruktur zu ermitteln) auf einem etwas niedrigeren Niveau durchgeführt und daran eine abschließende, teurere Rechnung auf höherem Niveau angegeschlossen. Eine hilfreiche Bezeichnungsweise für solche zusammengesetzten Modelle ist „Modell 1//Modell 2“, was so viel bedeutet wie: Einzelpunktberechnungen werden mit dem Modell 1 für Geometrien durchgeführt, die mit dem Modell 2 ermittelt wurden.

Um diese Vorgehensweise zu illustrieren, folgt nun eine partielle Beschreibung des G3-Modells für die Berechnung von Molekülenenergien, das kürzlich veröffentlicht wurde.<sup>[28]</sup> Es handelt sich dabei um eine Verfeinerung der Energiemodelle G1 und G2, an denen seit etwa einem Jahrzehnt gearbeitet wurde.<sup>[29, 30]</sup> Die wichtigsten Rechenschritte sind in Abbildung 2 zusammengefaßt. Die schon beschriebenen Standard-Basissätze wurden um einen großen Basissatz (G3large) erweitert, der auch eine flexible Beschreibung der inneren Schalen ermöglicht. Diese Basis ist so groß, daß mit ihr vernünftig nur MP2-Rechnungen durchgeführt werden können. Die Geometriebestimmungen erfolgen im G3-Modell auf dem MP2/6-31G(d)-Niveau.<sup>[31]</sup> Daran schließen sich

einige Einzelpunktberechnungen an, deren Ziel es ist, die QCI/G3large-Energie (in Abbildung 2 durch das Fragezeichen wiedergegeben) abzuschätzen, indem angenommen wird, daß die Effekte einiger der Verbesserungsschritte (ihre Nummern sind in Abbildung 2 zu finden) additiv behandelt werden können. Dafür wird Gleichung (17) verwendet. Vorausge-

$$\begin{aligned} ? = & 2 + (3 - 2) + (5 - 2) \\ & + (7 - 2) + (8 - 1) - (4 - 1) - (6 - 1) \end{aligned} \quad (17)$$

gangene Arbeiten<sup>[32]</sup> hatten gezeigt, daß diese Art der Additivität ausreichend genau ist. (Es sei darauf hingewiesen, daß alle Korrelationsrechnungen im G3-

Basis \ Rechenverfahren	HF	MP2	MP4	QCI
6-31G(d)	freq	opt-1	2	3
6-31+G(d)		4	5	
6-31G(2df,p)		6	7	
G3large		8		?

Abbildung 2. Tabelle des G3-Modells. Mit QCI ist QCISD(T) gemeint, freq steht für die Abschätzung der Nullpunktschwingungsenergie und opt-1 für die Geometrieeoptimierung als ersten Rechenschritt.

Modell mit Ausnahme der vollständigen MP2/G3large-Rechnung mit der Näherung des „eingefrorenen Kerns“ durchgeführt werden, d.h., nur Wechselwirkungen zwischen Valenzelektronen werden berücksichtigt.)

Einen wichtigen Beitrag zu Molekülenenergien liefert die Nullpunktschwingungsenergie. Diese wird beim G3-Modell abgeschätzt, indem harmonische Schwingungsfrequenzen auf dem HF/6-31G(d)-Niveau berechnet und danach mit dem empirischen Faktor 0.8929 multipliziert werden (man weiß von der HF-Theorie, daß sie systematisch zu hohe Frequenzen liefert<sup>[33]</sup>). Zusätzlich wird noch eine kleine Korrektur durchgeführt, um die Spin-Bahn-Kopplung in isolierten Atomen einzubeziehen; der Wert dieser Korrektur stammt aus experimentellen Daten.<sup>[34]</sup>

Die bisher durchgeföhrten Rechnungen liefern vernünftige Werte für signifikante Energieunterschiede, z.B. für Dissoziations- und Ionisierungsenergien. Doch als unerfreulicher systematischer Fehler ist zu werten, daß für alle Bindungsenergien etwas zu niedrige Werte resultieren. Erklären läßt sich dies vor allem mit den Beschränkungen der verwendeten Basissätze. Eine gute Beschreibung der Spitze in der Wellenfunktion an der Stelle, an der Elektronen mit entgegengesetztem Spin denselben Punkt im Raum erreichen, erforderte Basissätze, die Funktionen mit hohen Bahndrehimpuls-Quantenzahlen enthalten. Ein weiterer Grund ist, daß die Symmetrie von Molekülen geringer ist als die von Atomen; damit begünstigt die Vernachlässigung von Basisfunktionen

mit hoher Bahndrehimpuls-Quantenzahl die Atomenergien gegenüber den Molekülenenergien.

Diese Schwierigkeiten lassen sich teilweise ausräumen, indem man eine kleine empirische Korrektur einführt, die von der Zahl der Elektronen abhängt und zwischen Atomen und Molekülen unterscheidet. Die Theorie wird damit zu einer semiempirischen, oder vielleicht nur zu einer „ein bißchen empirischen“, da die Parameterwerte klein sind und der Ursprung der Parameter zum Teil verstanden ist. Diese Korrekturen auf höherem Niveau (high level corrections, HLCs) lauten für Moleküle –  $An_\beta - B(n_\alpha - n_\beta)$  und für Atome (einschließlich einatomiger Ionen) –  $Cn_\beta - D(n_\alpha - n_\beta)$ .  $n_\alpha$  ist die Zahl der Elektronen mit  $\alpha$ - und  $n_\beta$  die der Elektronen mit  $\beta$ -Spin, wobei  $n_\alpha \geq n_\beta$  gilt. Damit ist die Beschreibung der G3-Gesamtenergie eines beliebigen Atoms oder Moleküls abgeschlossen.

Die Parameter  $A$ ,  $B$ ,  $C$  und  $D$  wurden als Teil des Validierungsprozesses bestimmt. Dazu wurden 299 experimentelle Energiedifferenzen, darunter von Molekülen bis zur Größe von Benzol (42 Elektronen), genutzt. Es handelt sich um 148 Bildungswärmen (erhalten aus den Atomisierungswärmen), 85 Ionisierungsenergien, 58 Elektronenaffinitäten und 8 Protonenaffinitäten. Die Genauigkeit dieser experimentellen Daten ist  $\pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$  oder besser. Die Parameterwerte wurden erhalten, indem die mittlere absolute Abweichung zwischen Theorie und Experiment minimiert wurde; sie sind (in Millihartree) 6.386 ( $A$ ), 2.977 ( $B$ ), 6.219 ( $C$ ) und 1.185 ( $D$ ). Die mittlere Abweichung beträgt dann noch 1.02  $\text{kcal mol}^{-1}$  und ist damit nahe der definierten Zielvorgabe von 1  $\text{kcal mol}^{-1}$ . Die zugehörige normale Standardabweichung, die den Beiträgen schlechterer Übereinstimmung ein größeres Gewicht zubilligt, ist 1.45  $\text{kcal mol}^{-1}$ . Doch immerhin liegen 88 % der G3-Abweichungen im Bereich zwischen –2 und +2  $\text{kcal mol}^{-1}$ , was sehr viel besser ist als das, was mit den Vorgängermodellen G1 und G2 erreichbar war, die weniger experimentelle Daten genutzt hatten.

Die größten Abweichungen zwischen Theorie und Experiment seien explizit genannt: 4.9  $\text{kcal mol}^{-1}$  bei den Bildungswärmen ( $\text{C}_2\text{F}_4$ ), 7.0  $\text{kcal mol}^{-1}$  bei den Ionisierungsenergien ( $\text{B}_2\text{F}_4$ ), 4.2  $\text{kcal mol}^{-1}$  bei den Elektronenaffinitäten ( $\text{NH}$ ) und 1.8  $\text{kcal mol}^{-1}$  bei den Protonenaffinitäten ( $\text{PH}_3$  und  $\text{SH}_2$ ).

## 6. Schlußbemerkungen

Der derzeitige Stand der quantenchemischen ab-initio Modelle läßt sich so definieren: Man hat gewisse Erfolge erzielt beim Versuch, Vorhersagen mit experimenteller Genauigkeit zu erreichen; vom Ziel 1  $\text{kcal mol}^{-1}$  ist man für kleine Moleküle mit nicht mehr als etwa fünfzig Elektronen nicht mehr weit entfernt. Dennoch weist auch das G3-Modell noch eine Reihe von Mängeln auf, die weitere Arbeit sinnvoll scheinen lassen.

1. Die Verwendung einer empirischen Korrektur, die nur von der Zahl der Elektronen abhängt, ist nicht wünschenswert. Sie hat unter anderem zur Folge, daß das Modell in gewissem Sinne diskontinuierlich wird. Wenn beispielsweise eine Bindung gespalten wird, muß sich das Verhältnis von ungepaarten zu gepaarten Elektronen an einer be-

stimmten Stelle ändern, was eine Diskontinuität der Potentialhyperfläche bedingt. Die gleiche Kritik kann man wegen der Verwendung unterschiedlicher Parameter für Atome und Moleküle anbringen. Vermutlich läßt sich irgendeine Art von Extrapolation nicht vermeiden, aber vorzuziehen wäre, wenn diese kontinuierlich und differenzierbar vorgenommen werden könnte.

2. Das G3-Modell basiert auf MP2/6-31G(d)-Geometrien, deren Fehlerhaftigkeit bekannt ist.<sup>[31]</sup> Einige der Versagen bei den abschließenden Energieberechnungen können darauf zurückgeführt werden. Ganz klar wäre eine Methode vorzuziehen, die bekannte Bindungslängen und -winkel besser reproduziert.
3. Im G3-Modell werden keine relativistischen Effekte berücksichtigt, obwohl die Gesamtenergie eines Moleküls bekanntlich signifikant von relativistischen Korrekturen, vor allem für die Elektronen innerer Schalen, abhängt. Allerdings heben sich bei Vorgängen wie einer Bindungsdissoziation diese Fehler weitgehend auf. Dennoch wäre es wünschenswert, relativistische Beiträge zu chemischen Prozessen bis zu einem gewissen Maß einzuschließen.
4. Die Anwendung des G3-Modells bei großen Systemen ist derzeit durch die sehr teure Behandlung der Terme für Dreifachsubstitutionen eingeschränkt, da hier die Rechenkosten mit der siebten Potenz der Systemgröße steigen. Der Beitrag dieser Terme ist klein, aber nicht vernachlässigbar. Daher wäre eine einfachere Behandlung der Drei-Elektronen-Effekte erstrebenswert.

Abschließend möchte ich noch kurz auf theoretische Modelle eingehen, die auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT) basieren. Diese Verfahren behandeln die Zwei-Elektronen-Wechselwirkungen nicht explizit, sondern berücksichtigen sie, indem sie Eigenschaften der Einelektronendichte nutzen. Dies hat niedrigere Kosten und damit eine breitere Anwendbarkeit zur Folge. In neuere Formen der DFT ist eine ganze Menge an empirischer Parametrisierung eingeflossen, wobei manchmal der gleiche Satz experimenteller Daten genutzt wurde. Derzeit ist die gravierendste Einschränkung bei DFT-Modellen, daß es anders als bei den ab-initio-Modellen keinen klar definierten Weg gibt, auf dem man über eine Konvergenz der Methoden zur richtigen Antwort kommen kann (vgl. Abbildung 1). Eine Zusammenarbeit zwischen den auf diesen beiden Teilgebieten tätigen Theoretikern läßt auf weitere Fortschritte in der Zukunft hoffen.

Eingegangen am 22. Februar 1999 [A 329]  
 International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1894–1902  
 Übersetzt von Dr. Elisabeth Weber, Weinheim

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen • Computerchemie • Nobel-Aufsätze • Theoretische Chemie

- 
- [1] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **1951**, 23, 61.
  - [2] J. A. Pople, R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, 571.
  - [3] R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **1952**, 20, 1499.
  - [4] R. Pariser, R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 466; R. Pariser, R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 767.
  - [5] J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.* **1953**, 49, 1375.

- [6] J. A. Pople, D. P. Santry, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 5129; ; J. A. Pople, D. P. Santry, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 5136.
- [7] S. F. Boys, *Proc. R. Soc. A* **1950**, *200*, 542.
- [8] J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Comput. Phys.* **1978**, *27*, 161.
- [9] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 2657.
- [10] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1971**, *28*, 213.
- [11] M. M. Franci, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654.
- [12] W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**.
- [13] L. Radom, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 289.
- [14] G. A. Jeffrey, J. A. Pople, L. Radom, *Carbohydr. Res.* **1972**, *25*, 117.
- [15] C. Moeller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
- [16] R. Krishnan, J. A. Pople, *Int. J. Quantum Chem.* **1978**, *14*, 91.
- [17] R. Krishnan, M. J. Frisch, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 4244.
- [18] J. Cizek, *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 4256.
- [19] J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, J. S. Binkley, *Int. J. Quantum Chem.* **1978**, *14*, 545.
- [20] R. J. Bartlett, G. D. Purvis, *Int. J. Quantum Chem.* **1978**, *14*, 561.
- [21] P. R. Taylor, G. B. Bacskay, N. S. Hush, A. C. Hurley, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *41*, 444.
- [22] G. D. Purvis, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1910.
- [23] G. E. Scuseria, A. C. Scheiner, T. J. Lee, J. E. Rice, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **1981**, *86*, 2881.
- [24] J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968.
- [25] K. Raghavachari, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 479.
- [26] N. C. Handy, J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, G. W. Trucks, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *164*, 185.
- [27] a) K. Raghavachari, J. A. Pople, E. S. Replogle, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **1990**, *94*, 5579; b) J. A. Pople, M. Head-Gordon, D. J. Fox, K. Raghavachari, L. A. Curtiss, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 5622.
- [28] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, V. Rassolov, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 7764.
- [29] L. A. Curtiss, C. Jones, G. W. Trucks, K. Raghavachari, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 2537.
- [30] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 7221.
- [31] D. J. DeFrees, B. A. Levi, S. K. Pollack, W. J. Hehre, J. S. Binkley, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4843.
- [32] L. A. Curtiss, J. E. Carpenter, K. Raghavachari, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 9030.
- [33] J. A. Pople, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, D. J. Defrees, J. S. Binkley, M. J. Frisch, R. A. Whiteside, R. F. Hout, W. J. Hehre, *Int. J. Quantum Chem.* **1981**, *15*, 269.
- [34] C. Moore, *Natl. Bur. Stand. Circ. U.S.* **1952**, 467.